

HIGH STRENGTH NITRIDED SINTERED MEMBER EXCELLENT IN WEAR RESISTANCE AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP6299284
Publication date: 1994-10-25
Inventor: HIROSE MASAHIKO
Applicant: FUJI VALVE
Classification:
- **international:** B22F3/24; C22C33/02; F16K1/42; B22F3/24; C22C33/02; F16K1/32;
(IPC1-7): C22C33/02; B22F3/24; F16K1/42
- **europen:**
Application number: JP19930084792 19930412
Priority number(s): JP19930084792 19930412

[Report a data error here](#)

Abstract of JP6299284

PURPOSE: To obtain a nitrided sintered member excellent in strength and wear resistance by mixing powders of alloy steel having a specified compsn., a hard material and a solid lubricative component in a specified, ratio and carrying out compacting and nitriding sintering. **CONSTITUTION:** Powder of alloy steel contg., by weight, 6-30% Cr and 5% Mo or further contg. <2% Si, <5% Ni and <3% C is mixed with <=20% one or more kinds of hard powders such as FeMo, FeW and FeCr powders, <=2% one or more kinds of powdery solid lubricants such as CaF₂, BaF₂, BN₂, MoS₂ and WS₂ and a small amt. of lead stearate. The resulting mixture is press- compacted into a desired shape and sintered in an atmosphere of gaseous N₂ or sintered in vacuum and subjected to nitriding treatment with gaseous N₂ in the final stage of sintering to form a nitrided layer up to 0.5mm depth from the surface of the formed sintered compact. The objective high strength nitrided sintered member excellent in wear resistance is obtd.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

特開平6-299284

(43)公開日 平成6年(1994)10月25日

(51)Int.C1. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 22 C	33/02	103 A	H	
B 22 F	3/24	J		
F 16 K	1/42	9064-3 H		

審査請求 未請求 請求項の数5 O L

(全7頁)

(21)出願番号 特願平5-84792

(22)出願日 平成5年(1993)4月12日

(71)出願人 000237123

フジオーゼックス株式会社
神奈川県藤沢市石川2958番地(72)発明者 廣瀬正仁
神奈川県藤沢市石川2958番地 フジオーゼックス株式会社内

(74)代理人 弁理士 小塩 豊

(54)【発明の名称】耐摩耗性に優れた高強度窒化焼結部材およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 強度および耐摩耗性により一層優れていて、
バルブシートや各種摺動部材の素材として適している焼
結部材を提供する。

【構成】 Cr: 6重量%以上30重量%以下、Mo:
5重量%以下、場合によっては、Si: 2重量%以下、
Ni: 5重量%以下、C: 3重量%以下、残部実質的に
Feよりなる合金マトリックス中に、FeMo, Fe
W, FeCrのうちから選ばれる1種または2種以上の
硬質粒子が20重量%以下、CaF₂, BaF₂, BN,
MoS₂, WS₂のうちから選ばれる1種または2
種以上の潤滑成分が2重量%以下の範囲で分散し、少な
くとも表面より0.5mm以上の深さまで窒化焼結して
いる耐摩耗性に優れた高強度窒化焼結部材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Cr: 6重量%以上30重量%以下、Mo: 5重量%以下、残部実質的にFeよりなる合金マトリックス中に、FeMo, FeW, FeCrのうちから選ばれる1種または2種以上の硬質粒子が20重量%以下、CaF₂, BaF₂, BN, MoS₂, WS₂のうちから選ばれる1種または2種以上の潤滑成分が2重量%以下の範囲で分散し、少なくとも表面より0.5mm以上の深さまで窒化焼結していることを特徴とする耐摩耗性に優れた高強度窒化焼結部材。

【請求項2】 合金マトリックス中に、Si: 2重量%以下、Ni: 5重量%以下、C: 3重量%以下を含む請求項1に記載の耐摩耗性に優れた高強度窒化焼結部材。

【請求項3】 Cr: 6重量%以上30重量%以下、Mo: 5重量%以下、残部実質的にFeよりなる鋼合金粉末と、FeMo, FeW, FeCrのうちから選ばれる1種または2種以上の硬質粒子を20重量%以下と、CaF₂, BaF₂, BN, MoS₂, WS₂のうちから選ばれる1種または2種以上の潤滑成分を2重量%以下を混合したのち成形し、成形体を真空中ないしは略真空中で焼結し、焼結の終了段階でN₂ガスにより少なくとも表面より0.5mm以上の深さまで窒化することを特徴とする耐摩耗性に優れた高強度窒化焼結部材の製造方法。

【請求項4】 Cr: 6重量%以上30重量%以下、Mo: 5重量%以下、残部実質的にFeよりなる鋼合金粉末と、FeMo, FeW, FeCrのうちから選ばれる1種または2種以上の硬質粒子を20重量%以下と、CaF₂, BaF₂, BN, MoS₂, WS₂のうちから選ばれる1種または2種以上の潤滑成分を2重量%以下を混合したのち成形し、成形体をN₂ガス中で焼結して少なくとも表面より0.5mm以上の深さまで窒化することを特徴とする耐摩耗性に優れた高強度窒化焼結部材の製造方法。

【請求項5】 鋼合金粉末中に、Si: 2重量%以下、Ni: 5重量%以下、C: 3重量%以下を含む請求項3または4に記載の耐摩耗性に優れた高強度窒化焼結部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐摩耗性に優れた高強度窒化焼結部材およびその製造方法に係わり、特に高強度でかつ耐摩耗性に優れていることが要求される部材、例えば、自動車エンジンのバルブシートや各種の摺動部材の素材として利用するのに好適な耐摩耗性に優れた高強度窒化焼結部材およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 高強度でかつ耐摩耗性に優れていることが要求される部材のひとつとして、自動車エンジンのバ

ルブシートがある。

【0003】 このバルブシートは、バルブの傘部におけるサーフェス部分が密着するように円錐のリング形状に成形したものであって、シリングヘッドのうちとくにバルブシート部分の要求特性を満足することができるようシリングヘッドとは別部材として円錐のリング形状に成形してシリングヘッドに嵌め込むことにより使用される。

【0004】 ところで、近年の自動車エンジンの高回転化や、燃料ガソリンの無鉛化などによって、バルブシートに対する要求特性がより一層厳しいものとなっており、バルブシートに対する熱的および機械的負荷はより大きなものとなっている。

【0005】 したがって、バルブシートの素材として従来は溶製材が用いられてきたが、近年においては焼結材が用いられるようになってきている。

【0006】 そして、なかには、鉄基焼結合金を用い、基地を強化したり硬質相として基地中に分散させることができるように、Cr, Ni, W, Mo, Co等の元素を添加したものもあった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 一方、自動車エンジンの高回転化、ターボチャージャによる高出力化などのエンジンの出力増大の傾向はさらに強まっており、従来以上に強度および耐摩耗性に優れたバルブシート素材の開発が望まれていた。

【0008】 また、その他の各種摺動部材においても、依然として強度および耐摩耗性を向上させることが望まれていた。

【0009】 したがって、強度および耐摩耗性がさらに改善された材料の開発が望まれているという課題があった。

【0010】

【発明の目的】 本発明は、上述した従来の課題にかんがみてなされたものであって、強度および耐摩耗性により一層優れている焼結部材を提供することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明に係わる耐摩耗性に優れた高強度窒化焼結部材は、Cr: 6重量%以上30重量%以下、Mo: 5重量%以下、残部実質的にFeよりなる合金マトリックス中に、FeMo, FeW, FeCrのうちから選ばれる1種または2種以上の硬質粒子が20重量%以下、CaF₂, BaF₂, BN, MoS₂, WS₂のうちから選ばれる1種または2種以上の潤滑成分が2重量%以下の範囲で分散し、少なくとも表面より0.5mm以上の深さまで窒化焼結している構成としたことを特徴としており、場合によっては、前記合金マトリックス中に、Si: 2重量%以下、Ni: 5重量%以下、C: 3重量%以下のうちの1種または2種以

上を含んでいる構成としたことを特徴としており、このような耐摩耗性に優れた高強度窒化焼結部材に係わる発明の構成をもって前述した従来の課題を解決するための手段としている。

【0012】また、本発明に係わる耐摩耗性に優れた高強度窒化焼結部材の製造方法は、Cr: 6重量%以上30重量%以下、Mo: 5重量%以下、残部実質的にFeよりなる鋼合金粉末と、FeMo, FeW, FeCrのうちから選ばれる1種または2種以上の硬質粒子を20重量%以下と、CaF₂, BaF₂, BN, MoS₂, WS₂のうちから選ばれる1種または2種以上の潤滑成分を2重量%以下と、その他適宜の助剤成分を混合したのち成形し、成形体を真空中ないしは略真空中(数10 Torr以下)の低圧の窒素ガス中である場合を含む。)で焼結し、焼結の終了段階でN₂ガスにより窒化する構成としたことを特徴としている。

【0013】また、同じ目的を達成する本発明に係わる耐摩耗性に優れた高強度窒化焼結部材の製造方法は、Cr: 6重量%以上30重量%以下、Mo: 5重量%以下、残部実質的にFeよりなる鋼合金粉末と、FeMo, FeW, FeCrのうちから選ばれる1種または2種以上の硬質粒子を20重量%以下と、CaF₂, BaF₂, BN, MoS₂, WS₂のうちから選ばれる1種または2種以上の潤滑成分を2重量%以下と、その他適宜の助剤成分を混合したのち成形し、成形体をN₂ガス中で焼結して少なくとも表面より0.5mm以上の深さまで窒化する構成としたことを特徴としている。

【0014】そして、本発明に係わる耐摩耗性に優れた高強度窒化焼結部材の製造方法の実施態様においては、鋼合金粉末中に、Si: 2重量%以下、Ni: 5重量%以下、C: 3重量%以下のうちの1種または2種以上を含むものとした構成としたことを特徴としており、上記した耐摩耗性に優れた高強度窒化焼結部材の製造方法に係わる発明の構成をもって前述した従来の課題を解決するための手段としている。

【0015】本発明に係わる耐摩耗性に優れた高強度窒化焼結部材は、上記した成分組成を有するものであるが、その理由について以下に説明する。

【0016】Cr: 6重量%以上30重量%以下
Crは窒化焼結によって多量の窒化物を形成することにより、焼結部材の耐摩耗性を著しく向上させるのに有効であるので、このような効果を得ることができるように6重量%以上とした。しかし、30重量%を超えて添加させると成形性が劣り、密度が上昇しないため強度および耐摩耗性が低下することとなるので、Crは6重量%以上30重量%以下とした。

【0017】Mo: 5重量%以下

MoはCrと複炭化物を形成し、また、残留オーステナイトを少なくして熱間の強度を増加するのに有効であるが、添加量が多い場合には粉末を硬くして成形性を低下

させるため、5重量%以下とした。

【0018】Si: 2重量%以下

Siは粉末中の含有酸素量を低下させて焼結部材の特性を向上させるのに有効であるので、場合によっては添加することも良いが、多すぎると粉末を硬くすると共に球状化するため成形性を低下させることとなるので、添加するとしても2重量%以下とするのがよい。

【0019】Ni: 5重量%以下

Niは焼結部材の韌性を向上させるのに有効であるので、場合によっては添加することも良いが、多すぎると窒化を減じ残留オーステナイトを増加することとなるので、添加するとしても5重量%以下とするのがよい。

【0020】C: 3重量%以下

Cは炭化物を形成して硬さを増加し、焼結部材の耐摩耗性を向上させ窒化量を増加させるのに有効であるので、場合によっては添加することも良いが、多すぎると脆くなつて焼結部材の韌性を低下させることとなるので、添加するとしても3重量%以下とするのがよい。

【0021】FeMo, FeW, FeCrのうちから選

ばれる1種または2種以上の硬質粒子: 20重量%以下
FeMo, FeW, FeCrのうちから選ばれる1種または2種以上の硬質粒子は、焼結部材中に均一に分散してその耐摩耗性を向上させるが、多すぎると焼結部材の韌性を低下させることとなるので、20重量%以下の範囲で分散させる。

【0022】CaF₂, BaF₂, BN, MoS₂, WS₂のうちから選ばれる1種または2種以上の潤滑成分: 2重量%以下

CaF₂, BaF₂, BN, MoS₂, WS₂のうちから選ばれる1種または2種以上の潤滑成分は、焼結部材中に均一に分散してその摺動特性を向上させ、この結果、耐摩耗性に優れたものとするので、2重量%以下の範囲で添加する。

【0023】本発明に係わる耐摩耗性に優れた高強度窒化焼結部材は、上記したCr, Mo, Si, Ni, C等の合金成分およびFeMo, FeW, FeCr等の硬質粒子, CaF₂, BaF₂, BN, MoS₂, WS₂等の潤滑成分を含有し、少なくとも表面より0.5mm以上の深さまで窒化焼結しているものであるが、この場合の窒素量は、窒化時における窒素ガス圧力や温度や時間などによっても異なるが、およそ、100 Torrで0.2重量%、600 Torrで0.6重量%、800 Torrで1.0重量%である。

【0024】このような窒化焼結部材を製造するに際しては、Cr: 6重量%以上30重量%以下、Mo: 5重量%以下、場合によってはSi: 2重量%以下、Ni: 5重量%以下、C: 3重量%以下、残部実質的にFeよりなる鋼合金粉末と、FeMo, FeW, FeCrのうちから選ばれる1種または2種以上の硬質粒子を20重量%以下と、CaF₂, BaF₂, BN, MoS₂, WS₂等の潤滑成分を含有し、少なくとも表面より0.5mm以上の深さまで窒化焼結しているものであるが、この場合の窒素量は、窒化時における窒素ガス圧力や温度や時間などによっても異なるが、およそ、100 Torrで0.2重量%、600 Torrで0.6重量%、800 Torrで1.0重量%である。

S_2 のうちから選ばれる1種または2種以上の潤滑成分を2重量%以下と、必要によっては適宜のバインダー等の助剤成分とを混合して均一分散させたのち成形し、適宜の脱ろうを行ったあと、成形体を真空中または略真空中（例えば、数10 Torrの窒素ガス中）で焼結し、焼結の終了段階で、例えば800°C以上の温度で窒素ガスを100 Torrないしは800 Torr程度に加圧し、5分以上1時間程度までの加熱を行って成形体の少なくとも表面より0.5 mm以上の深さまで窒化する。

【0025】窒化後は、そのまま窒素ガス急冷することにより焼入れまでを一工程で実施することが可能であるが、焼入れは別工程であってもよい。

【0026】また、上記窒化焼結部材を製造する他の方法としては、Cr:6重量%以上30重量%以下、Mo:5重量%以下、場合によってはSi:2重量%以下、Ni:5重量%以下、C:3重量%以下、残部実質的にFeよりなる鋼合金粉末と、FeMo, FeW, FeCrのうちから選ばれる1種または2種以上の硬質粒子を20重量%以下と、CaF₂, BaF₂, BN, MoS₂, WS₂のうちから選ばれる1種または2種以上の潤滑成分を2重量%以下と、必要によっては適宜のバインダー等の助剤成分とを混合して均一分散させたのち成形し、適宜の脱ろうを行ったあと、成形体を例えば800°C以上の温度でかつ窒素ガスを100 Torrないしは800 Torr程度に加圧し、5分以上1時間程度までの加熱を行って成形体の少なくとも表面より0.5 mm以上の深さまで窒化する。

【0027】窒化後は、そのまま窒素ガス急冷することにより焼入れまでを一工程で実施することが可能である*

*が、焼入れは別工程であってもよい。

【0028】

【発明の作用】本発明に係わる窒化焼結部材およびその製造方法では、所定の成分組成をもつ粉末の成形体を焼結時ないしは焼結後に窒素ガス中で加熱・加圧することによってその内部までなわち少なくとも表面より0.5 mm以上の深さまで窒化させたものであるから、適量のCr系窒化物、Fe系窒化物、Cr-Mo系複炭化物等が分散していると共に、硬質粒子として適量のFeMoおよび潤滑成分として適量のCaF₂が分散しているものとなっていることから、耐摩耗性に優れた高強度の窒化焼結部材となる。

【0029】

【実施例】

（実施例1）表1に示す組成の焼結体が得られるように原料粉末を調製し、0.75重量%のステアリン酸亜鉛と共に混合した後、成形圧力6ton/cm²で直径11mm×高さ10mmに成形した。

【0030】この成形体を下記に示す条件で焼結並びに窒化処理を行なった。

【0031】

室温→1200°C 真空10⁻² Torr

1200°C×40分 //

1200°C×20分 N₂ガス 100 Torr

1200°C→室温 N₂ガス 2 barr

この処理の結果、表2に示す特性の焼結体よりなる窒化焼結部材が得られた。

【0032】

【表1】

区分	化学成分 (wt%)									
	C	Si	Cr	Mo	Fe	FeMo	FeW	FeCr	CaF ₂	
実施例1-1	0.006	0.86	17.45	2.00	Baℓ	10.0	—	—	1.0	
実施例1-2	0.005	0.88	17.21	2.01	Baℓ	—	10.0	—	1.0	
実施例1-3	0.006	0.86	17.37	2.01	Baℓ	—	—	10.0	1.0	

【0033】

【表2】

区分	焼結体の特性	
	焼結体の残留酸素量 (wt %)	焼結体の残留窒素量 (wt %)
実施例1-1	0.17	0.22
実施例1-2	0.09	0.25
実施例1-3	0.21	0.23

【0034】表2に示した結果より明らかなように、本発明を実施することにより、焼結工程のみで窒化された窒化焼結部材を得ることが可能であった。

【0035】(実施例2) 実施例1で用いた原料粉末に黒鉛を加えて、表3に示す組成の焼結体が得られるよう*

*に原料粉末を調製した後、実施例1と同様の条件で成形並びに窒化処理を行なった。この処理の結果、表4に示す特性の焼結体よりなる窒化焼結部材が得られた。

【0036】

【表3】

区分	化学成分 (wt %)									
	C	Si	Cr	Mo	Fe	FeMo	FeW	FeCr	BaF ₂	
実施例2-1	0.50	0.80	17.0	2.00	BaF ₂	10.0	-	-	-	1.0
実施例2-2	0.50	0.80	17.0	2.01	BaF ₂	-	10.0	-	-	1.0
実施例2-3	0.50	0.80	17.0	2.00	BaF ₂	-	-	10.0	1.0	

【0037】

※※【表4】

区分	焼結体の特性		
	焼結体の残留炭素量 (wt %)	焼結体の残留酸素量 (wt %)	焼結体の残留窒素量 (wt %)
実施例2-1	0.36	0.06	0.45
実施例2-2	0.39	0.09	0.38
実施例2-3	0.33	0.07	0.41

【0038】表4に示した結果より明らかなように、黒鉛を添加することによって、焼結体中の残留窒素が増加し、窒化が一層起きやすくなるとともに、残留酸素は減少し、より望ましい焼結体を得ることができた。また、

残留炭素が増えることにより強度の向上も得ることができた（後述の表8参照）。

【0039】（実施例3）実施例1で用いた原料粉末に黒鉛粉末と、カーボニルニッケルを加えて、表5に示す組成の焼結体が得られるように原料粉末を調製した後、実施例1と同様の条件で成形並びに窒化処理を行なったところ、焼結体の残留窒素は0.1重量%程度で窒化の効果が十分得られなかつたので、窒化処理条件を変えて、下記に示す条件で焼結並びに窒化処理を行なつた。*

*【0040】

室温→1200°C 真空10⁻² torr

1200°C×40分 //

1200°C×20分 N₂ガス 600 torr

1200°C→室温 N₂ガス 2 barr

この処理の結果、表6に示す特性の焼結体よりなる窒化焼結部材が得られた。

【0041】

【表5】

区分	化学成分 (wt%)										
	C	Si	Cr	Mo	Ni	Fe	FeMo	FeW	FeCr	MoS ₂	
実施例3-1	0.50	0.80	17.0	2.00	2.00	Baℓ	10.0	—	—	1.0	
実施例3-2	0.50	0.80	17.0	2.01	2.00	Baℓ	—	10.0	—	1.0	
実施例3-3	0.50	0.80	17.0	2.00	2.00	Baℓ	—	—	10.0	1.0	

【0042】

※※【表6】

区分	焼結体の特性		
	焼結体の残留炭素量 (wt%)	焼結体の残留酸素量 (wt%)	焼結体の残留窒素量 (wt%)
実施例3-1	0.36	0.06	0.35
実施例3-2	0.37	0.10	0.33
実施例3-3	0.33	0.12	0.35

【0043】表6に示した結果より明らかなように、窒化焼結体が容易に得られ、さらに強度の向上した焼結体が得られた。また、この結果から、Niを添加して高強度の焼結体を得るには、窒化処理においてN₂ガスの圧力を高くすることが必要であることが認められた。

【0044】（評価例）実施例1～3で得られた各焼結体と、比較例として実施例1と同じ合金組成であるが窒化処理をしないで得られた焼結体、および現用材として

40 表7に示す合金組成を持ち、1160°C×60分真空焼結→熱間鍛造→1160°C×60分真空焼結→N₂ガス2 barr冷却して得られた焼結体をそれぞれ650°Cの時効処理を施して、各焼結体の引っ張り強さ、摩耗量を測定したところ、表8に示す結果であった。

【0045】

【表7】

現用の耐摩耗材の合金組成 (wt %)										
C	S i	C r	M o	N i	C o	N b	F e	F e M o	C a F ₂	
1. 1	0. 2	1. 9	1. 0	1. 0	5. 0	0. 5	B a l	10. 0	1. 0	

【0046】

* * 【表8】

引張強さと摩耗量の比較						
区分	硬質粒子	比較例	実施例1	実施例2	実施例3	現用材
引張強さ (kgf/mm ²)	F e M o	25. 0	55. 0	60. 0	65. 0	50. 0
	F e W		50. 0	55. 0	62. 3	
	F e C r		57. 0	63. 0	64. 0	
摩耗量 (μm)	F e M o		10. 5	9. 5	9. 5	9. 3
	F e W		9. 8	9. 0	9. 0	
	F e C r		12. 1	11. 8	10. 6	

【0047】表8に示した結果より明らかなように、本発明実施例により得られた各焼結体では、現用材よりも強度および耐摩耗性に優れた焼結体となっていることが認められ、このように特性の優れた焼結体が容易に得られることが確かめられた。

【0048】

【発明の効果】本発明に係わる窒化焼結部材は、C r : 6重量%以上30重量%以下、M o : 5重量%以下、残部実質的にF eよりなる合金マトリックス中に、F e M o, F e W, F e C rのうちから選ばれる1種または2種以上の硬質粒子が20重量%以下、C a F ₂, B a F ₂, B N, M o S ₂, W S ₂のうちから選ばれる1種または2種以上の潤滑成分が2重量%以下の範囲で分散し、少なくとも表面より0. 5mm以上の深さまで窒化

30 焼結している構成となっているので、適量のC r系窒化物、F e系窒化物、C r-M o系複合炭化物等が分散していると共に、硬質粒子として適量のF e M o, F e W, F e C rのうちから選ばれる1種または2種以上および潤滑成分として適量のC a F ₂, B a F ₂, B N, M o S ₂, W S ₂のうちから選ばれる1種または2種以上が分散したものとなっていることから、耐摩耗性に優れた高強度の窒化焼結部材であり、強度および耐摩耗性に優れていることが要求されるバルブシートや各種摺動部材等の素材として好適なものであるという著大なる効果がもたらされ、本発明に係わる窒化焼結部材の製造方法によって、上記強度および耐摩耗性に優れた窒化焼結部材が製造されるという著大なる効果がもたらされる。